

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06318454 A**

(43) Date of publication of application: **15.11.94**

(51) Int. Cl. **H01M 4/02**
H01M 10/40

(21) Application number: **05131369**

(22) Date of filing: **07.05.93**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **ITO SHUJI**
HASEGAWA MASAKI
MURAI SUKEYUKI
MIFUJI YASUHIKO
TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve charge/discharge cycle characteristics by including in a negative electrode a mixture of flakes of metal or alloy powder, flakes of carbon powder, and binder, capable of reversibly storing/discharging lithium.

CONSTITUTION: Flakes of metal powder or alloy powder, flakes of carbon powder, etc., capable of storing/discharging lithium are used, in a negative electrode, so that the metal or alloy powder and the carbon powder are laminated in parallel to an electrode surface in the case of composing the electrode. Therefor, even in the case of expansion/contraction of the electrode at the time of battery actuation, pressure is applied uniformly on the whole body of the electrode, and any poor collection inside the electrode generated by repetition of charge/ discharge cycles can be restricted. As an electrode manufacturing method, a mixture of the

flakes of metal powder or alloy powder, flakes of carbon powder, and binder is formed as paste, it is applied, dried and rolled on a collector plate. As a result, the metal or alloy powder and the carbon powder are laminated in parallel to the electrode surface, thereby charge/discharge cycle characteristics can be improved.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318454

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-131369	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)5月7日	(72)発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	村井 祐之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【構成】 リチウムを可逆的に吸蔵・放出できる鱗片状の金属もしくは合金の粉末、鱗片状の炭素粉末および結着剤の混合物を含む負極を具備する。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06318454 A**(43) Date of publication of application: **15.11.94**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02**H01M 10/40**(21) Application number: **05131369**(22) Date of filing: **07.05.93**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor:
ITO SHUJI
HASEGAWA MASAKI
MURAI SUKEYUKI
MIFUJI YASUHIKO
TOYOGUCHI YOSHINORI**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve charge/discharge cycle characteristics by including in a negative electrode a mixture of flakes of metal or alloy powder, flakes of carbon powder, and binder, capable of reversibly storing/discharging lithium.

CONSTITUTION: Flakes of metal powder or alloy powder, flakes of carbon powder, etc., capable of storing/discharging lithium are used, in a negative electrode, so that the metal or alloy powder and the carbon powder are laminated in parallel to an electrode surface in the case of composing the electrode. Therefore, even in the case of expansion/contraction of the electrode at the time of battery actuation, pressure is applied uniformly on the whole body of the electrode, and any poor collection inside the electrode generated by repetition of charge/discharge cycles can be restricted. As an electrode manufacturing method, a mixture of the

flakes of metal powder or alloy powder, flakes of carbon powder, and binder is formed as paste, it is applied, dried and rolled on a collector plate. As a result, the metal or alloy powder and the carbon powder are laminated in parallel to the electrode surface, thereby charge/discharge cycle characteristics can be improved.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318454

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-131369

(22)出願日 平成 5 年(1993) 5 月 7 日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 長谷川 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【構成】 リチウムを可逆的に吸蔵・放出できる鱗片状の金属もしくは合金の粉末、鱗片状の炭素粉末および結着剤の混合物を含む負極を具備する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極、非水電解質、および充放電可能な負極を具備する非水電解質二次電池において、前記負極がリチウムを可逆的に吸蔵・放出できる鱗片状の金属もしくは合金の粉末と鱗片状の炭素粉末と結着剤の混合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質二次電池、特にその負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、多くの研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質には、 LiCoO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物やカルコゲン化合物が知られている。これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。一方、負極活物質としては、金属リチウムが多く検討されてきた。しかしながら、充電時にリチウム表面に樹枝状にリチウムが析出することから、充放電効率が低下したり正極と接して内部短絡を生じたりする問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような問題を解決する手段として、リチウムの樹枝状成長を抑制し、リチウムを吸蔵・放出することのできるリチウム-アルミニウム合金などのリチウム合金板を負極を用いる検討がなされている。しかしながら、リチウム合金板を用いた場合、深い充放電を繰り返すと、電極の微細化が生じるので、サイクル特性に問題があった。そこで、リチウムを吸蔵・放出することのできる金属粉末ならびに炭素材と結着剤からなる混合物を負極とすることで、充放電を繰り返すことにより生じる電極の崩れを抑制する方法が提案されている。しかしながら、単にリチウムを吸蔵・放出することのできる金属粉末ならびに炭素材と結着剤からなる混合物を負極に用いても、十分な特性改善がなされていないのが現状である。

【0004】 本発明は、リチウムを吸蔵・放出する金属もしくは合金の粉末を用いる負極における上記のような問題を解決し、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するために、充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極を具備する非水電解質二次電池において、前記負極が、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できる鱗片状の金属もしくは合金の粉末と鱗片状の炭素粉末と結着剤の混合物を含むことを特徴とするものである。

【0006】

【作用】 負極にリチウムを吸蔵・放出することのできる鱗片状の金属粉末あるいは合金粉末、ならびに鱗片状の炭素粉末を用いることで、電極構成時、金属あるいは合金粉末と炭素粉末が電極表面に対して平行に積み重なる。従って、電池作動時の電極の膨張収縮に対しても、電極全体に均一に圧力がかかり、充放電サイクルを繰り返すことによって生じる電極内の集電不良を抑制することができる。電極作製法としては、鱗片状の金属粉末あるいは合金粉末、ならびに鱗片状の炭素粉末と結着剤の混合物をペースト状とし、このペーストを集電板に塗着し、乾燥後圧延する方法が最も好ましい。この方法を用いると、鱗片状の金属粉末あるいは合金粉末と鱗片状の炭素粉末は、電極表面に対してより平行に積み重なるようになる。

【0007】 リチウムを吸蔵・放出することのできる金属としては、リチウムを比較的簡単に吸蔵・放出することのできるアルミニウム、シリコン、錫、鉛、インジウム、ビスマスが好ましい。また、合金としては、上記元素を少なくとも一種含む合金、さらには、この種分野でよく知られている上記金属以外の金属をさらに含む合金などが用いられる。鱗片状の金属粉末あるいは合金粉末の粒径としては、 $15 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0008】

【実施例】 以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

【実施例1】 本実施例においては、リチウムを吸蔵・放出することのできる鱗片状の金属粉末であるアルミニウム粉末と鱗片状を有する人造黒鉛を用いた例について説明する。鱗片状アルミニウム粉末は、粒径が $30 \sim 70 \mu\text{m}$ に分級したものをを用いた。人造黒鉛粉末は、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ のものをを用いた。電池を以下の手順により作製した。

【0009】 負極板は、鱗片状アルミニウム粉末 60 g と鱗片状の人造黒鉛 30 g に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 g を加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、これをニッケルの芯材に塗布、乾燥し、圧延することで作製した。正極板は、正極活物質 100 g に対して導電剤として炭素粉末を 10 g 、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 g 加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、チタンの芯材に塗布、乾燥し、圧延することで作製した。ここで正極活物質には、 LiMn_2O_4 と LiCoO_2 を用いた。

【0010】 本実施例で使用した電池の断面図を図1に示す。電極体は、スポット溶接にて取り付けた芯材と同材質の正極リード4を有する正極板1と、負極リード5を有する負極板2とを、両極板間に両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ3を介在して、全体を渦巻状に捲回して構成する。さらに、上記電極体の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板6、7

3

を配して電槽8に挿入し、電槽8の上部に段部を形成した後、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1：1の混合溶媒に1モル/1の過塩素酸リチウムを溶解した非水電解液を注入し、正極端子10を設けた合成樹脂製封口板9で密閉して電池とする。

【0011】上記に示した手順で、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた電池A、正極活物質に LiCoO_2 を用いた電池Bをそれぞれ作製した。また比較例として、球状を有する粒径が $30\sim70\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末と球状を有する平均粒径 $10\mu\text{m}$ の黒鉛粉末からなる負極板を用いた電池も、上記条件と同様の方法で作製した。正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた電池をC、正極活物質に LiCoO_2 を用いた電池をDとする。これらの電池を $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で充放電した。但し、電圧範囲は、正極活物質に LiMn_2O_4 を用いた電池は、 $4.2\sim3.0\text{V}$ 、 LiCoO_2 を用いた電池は、 $4.0\sim3.0\text{V}$ とした。表1に放電容量が初期放電容量の50%まで低下した時のサイクル数を示す。

【0012】

【表1】

	サイクル寿命 (回)
電池 A	213
電池 B	175
電池 C	74
電池 D	52

【0013】表1から明らかなように、本実施例の電池A、Bは、比較例の電池C、Dと比べて充放電サイクル性が大幅に改善されている。これは、鱗片状のアルミニウム粉末と鱗片状の人造黒鉛粉末を用いることで、電極構成時、金属粉末と炭素粉末が電極表面に対して平行に積み重なり、その結果、充放電時の電極の膨張収縮に対しても、電極全体に均一に圧力がかかり、サイクルを繰り返すことによって生じる、電極内の集電不良を抑制できたことによるものと考えられる。以上のように、鱗片状のアルミニウム粉末と鱗片状の人造黒鉛を用いて負極を構成することにより、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を作製できることが確認された。

【0014】〔実施例2〕本実施例では、鱗片状アルミニウム粉末の粒径の検討を行なった。鱗片状アルミニウム粉末の粒径として、 $5\sim15\mu\text{m}$ 、 $15\sim30\mu\text{m}$ 、 $30\sim70\mu\text{m}$ 、 $70\sim150\mu\text{m}$ 、 $150\sim250\mu\text{m}$ 、 $250\sim350\mu\text{m}$ 、 $350\sim500\mu\text{m}$ に分級した7種類の粒径について検討した。電池の作製は実施例

(3)

4

1と同様の方法で行なった。正極活物質には LiMn_2O_4 を用いた。また、評価方法も実施例1と同様とした。表2に放電容量が初期放電容量の50%まで低下した時のサイクル数を示す。

【0015】

【表2】

粒径 (μm)	サイクル寿命 (回)
5 ~ 15	160
15 ~ 30	202
30 ~ 70	213
70 ~ 150	205
150 ~ 250	203
250 ~ 350	200
350 ~ 500	163

【0016】本実施例では、 $5\sim500\mu\text{m}$ の範囲の鱗片状アルミニウム粉末について検討したが、いずれも前記比較例の電池Cに比べてサイクル性は優れていた。中でも、 $30\sim70\mu\text{m}$ に分級したものが最も優れたサイクル性を示した。 $5\sim15\mu\text{m}$ 、 $350\sim500\mu\text{m}$ に分級したものに関しては、サイクル寿命が低い。この原因は不明であるが、電極の作製時における、アルミニウム粉末と人造黒鉛粉末の分散状態が他のものに比べて良くないためと考えられる。以上の結果から、鱗片状のアルミニウムの粉末の粒径としては、 $15\sim350\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0017】なお実施例では、鱗片状の金属粉末としてアルミニウムを用いたが、この他、リチウムを吸蔵・放出しリチウムと合金形成することのできる鱗片状のシリコン、スズ、鉛、インジウム、ビスマス粉末ならびに、上記元素を少なくとも一種含む合金粉末でも同様の効果が得られることが確認された。なお、上記実施例では、円筒型電池に適用した例について説明したが、本発明はこの構造に限定されるものではなく、コイン型、角型、扁平型などの形状の二次電池においても同様の効果があることは言うまでもない。

【0018】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できる鱗片状の金属もしくは合金の粉末と鱗片状の炭素粉末と結着剤を含む混合物で構成することにより、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

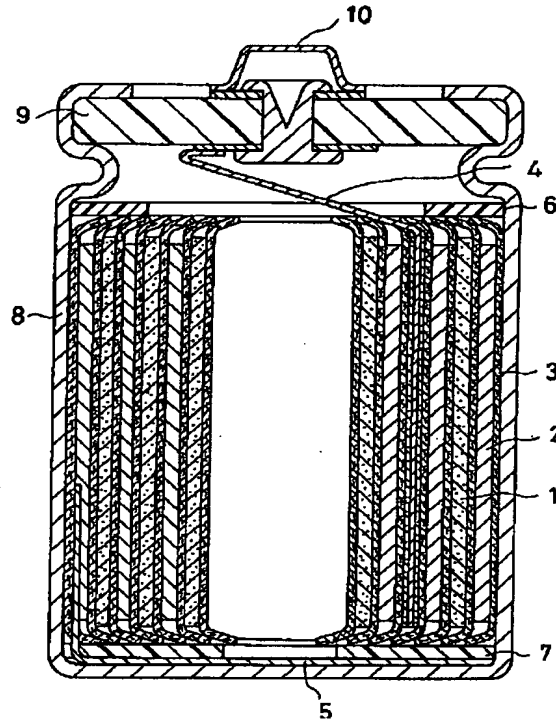
【図1】本発明の実施例における非水電解質二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
2 負極
3 セパレータ

- * 4 正極リード板
5 負極リード板
6 上部絶縁板
7 下部絶縁板
8 電槽
9 封口板
* 10 正極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 美藤 靖彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

※(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

※